

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

W8429 (米)

24724505

10/785,091

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 4 7 3 6 6  
Application Number:

ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 4 7 3 6 6 ]

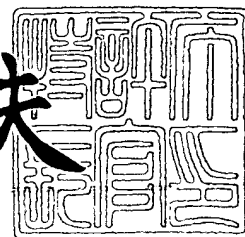
願      人            アイシン精機株式会社  
Applicant(s):

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年   2 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



IN RE APPLICATION OF: Yosuke OYABE, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/785,091

EXAMINER:

FILED: February 25, 2004

FOR: FUEL CELL AND METHOD OF CONTROLLING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

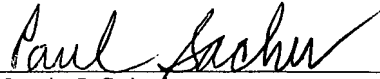
| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| JAPAN          | 2003-047366               | February 25, 2003     |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Marvin J. Spivak  
Registration No. 24,913

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**Paul Sacher**  
**Registration No. 43,418**

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013686

【提出日】 平成15年 2月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明の名称】 燃料電池及びその制御方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市八軒町 5 丁目 5 0 番地 株式会社イムラ材料開発研究所内

【氏名】 大矢部 陽介

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市八軒町 5 丁目 5 0 番地 株式会社イムラ材料開発研究所内

【氏名】 根津 伸治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 2 丁目 3 番地 アイシン・エンジニアリング株式会社内

【氏名】 伊藤 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000011

【氏名又は名称】 アイシン精機株式会社

【代表者】 豊田 幹司郎

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-221906**【出願日】** 平成14年 7月30日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 009438**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9100467**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池及びその制御方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極とを有する燃料電池において、前記電解質はその内部に一つ以上の内部電極を持ち、該内部電極に電圧を印加する電圧印加手段を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記電圧印加手段は前記内部電極と、前記燃料電極あるいは前記酸化剤電極との間に電源を接続する手段である請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記電圧印加手段は前記内部電極と、前記燃料電極あるいは前記酸化剤電極との間を導電手段あるいは負荷を介して接続する手段である請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記内部電極は層状である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 5】 前記電解質はイオン交換膜である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 6】 燃料として水素又はメタノールを用いる請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 7】 プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極とを有する燃料電池の制御方法であって、前記電解質の内部に一つ以上の内部電極を設け、燃料を酸化あるいは酸化剤を還元できる電圧を該内部電極に印加することにより該電解質内に透過した燃料及び又は酸化剤の移動を制御することを特徴とする燃料電池の制御方法。

【請求項 8】 プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極とを有する燃料電池の制御方法であって、前記電解質の内部に一つ以上の内部電極を設け、該内部電極に電圧印加することにより燃料電池内部におけるラジカルの発生を抑制することを特徴とする燃料電池の制御方法。

【発明の詳細な説明】

**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、プロトン伝導体を電解質とする燃料電池及びその制御方法に関する。

**【0 0 0 2】****【従来の技術】**

燃料電池は、自動車や家庭用の電源として、広範な普及が期待されている。電解質の種類に応じて各種の燃料電池が研究されているが、電解質にプロトン伝導体を用いるものとしては、リン酸型燃料電池や高分子固体電解質型燃料電池が代表的なものである。特に高分子固体電解質型燃料電池は、軽量、小型で低温動作が可能なことから、電気自動車用電源や家庭用の発電装置として注目されている。

**【0 0 0 3】**

プロトン伝導体を電解質とする燃料電池では、燃料電極に供給された水素やメタノール等の燃料が燃料電極であるアノードで酸化され、電子とプロトンを生成する。プロトンは電解質であるプロトン伝導体を伝導して対極の酸化剤電極であるカソードに到達して、酸化剤電極に供給された酸素と燃料極から外部負荷を通過して供給される電子と反応して水を生成する。この際、燃料電極と酸化剤電極の間には使用する燃料と酸素の反応で水が生成する際の自由エネルギー変化に相当する電圧が最大電圧として発生し、これが、電気エネルギーとして外部に取り出される。

**【0 0 0 4】**

しかしながら、ここで説明したのは理想的な燃料電池の動作であり、実際の燃料電池ではこれに付随した様々な現象が起こり、燃料電池の性能低下や材料劣化が生じる。それらの問題の一つとして、プロトン伝導体として用いるイオン交換膜等のガス透過の問題が挙げられる。プロトン伝導体は理想的には、プロトンのみを透過して、燃料である水素ガス及び酸化剤である酸素ガスを完全に遮蔽することが望ましい。しかし、現在使用されているイオン交換膜では無視できないほどのガス透過量がある。

## 【0005】

このガス透過により、ガスが混ざり合い、その結果セル電圧の低下が引き起こされる。さらに、透過したガスの反応により、イオン交換膜が燃焼して膜に穴があいて劣化し、最悪の場合、電池運転不可能になるなどの可能性が考えられている。

## 【0006】

ガスの透過に関しては、水素が膜を透過してカソード側に到達する場合と、酸素がアノード側に到達する場合がある。

## 【0007】

イオン交換膜を透過するガスによるセル電圧の低下を防止し、かつ、イオン交換膜として安価な炭化水素系イオン交換膜の使用も可能にすることを目的に、特許文献1では、イオン交換膜内部にアノード及びカソードとは電氣的に絶縁された触媒層を形成した高分子固体電解質型燃料電池が開示されている。

## 【0008】

特許文献1で開示された技術においては、アノードから対極側に透過する水素、及びカソードから透過する酸素はイオン交換膜内にガスの透過方向とは垂直に配置された触媒層で互いに反応して水を生成することにより消費され、これによりガスの透過が低減してセル電圧の低下が抑制されるとしている。

## 【0009】

また、イオン交換膜内に配置した触媒層は、主としてカソード反応により発生したラジカルを不活性な物質に変換してイオン交換膜を保護する効果があるとされ、一般的にラジカルに弱いとされている炭化水素系イオン交換膜の適用を可能にする効果を有すると記述されている。

## 【0010】

しかしながら、この方法においては、燃料電極であるアノードから透過する水素と酸化剤電極であるカソードから透過する酸素の化学量論比が2対1の場合においてのみ両ガスがイオン交換膜内の触媒層で完全に消費されるが、これ以外の化学量論比ガス透過の場合には、透過量の多い方のガスは完全には消費されずにそのまま対極側に到達する問題があることは明らかである。さらに、我々の研究

によれば、水素と酸素が白金触媒上において反応する場合においても、白金触媒の電位があるレベルより低い場合においてはラジカルが発生し、イオン交換膜内部に白金触媒層を配置しても、水素と酸素が反応して水を生成する以外に、前記白金触媒層の電位によってはラジカルを生成、膜を劣化させてしまうことが明らかになった。

#### 【0 0 1 1】

##### 【特許文献 1】

特開平 6 - 1 0 3 9 9 2 号公報

#### 【0 0 1 2】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題に鑑み、燃料電池の燃料である水素等及び酸化剤である酸素等がイオン交換膜を通して透過することにより引き起こされる燃料電池の出力低下、燃焼等による電池の損傷、及びラジカルの発生によるイオン交換膜等の燃料電池構成材料の化学的劣化を防止することを可能にした高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

#### 【0 0 1 3】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の燃料電池は、プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極を有し、前記電解質はその内部に一つ以上の内部電極を持ち、燃料を酸化あるいは酸化剤を還元できる電圧を該内部電極に印加する電圧印加手段を有することを特徴とする。

#### 【0 0 1 4】

本発明の燃料電池の制御方法は、プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極を有し、前記電解質の内部に一つ以上の内部電極を設け、燃料を酸化あるいは酸化剤を還元できる電圧を該内部電極に印加することにより、該電解質内の燃料あるいは酸化剤の移動を制御することを特徴とする。

#### 【0 0 1 5】

本発明の燃料電池及び燃料電池の制御方法は、電解質内部に設けた内部電極に



構成上の特徴を持つ。この内部電極の電極電位を制御して一方の極として通電することにより電解質内の燃料及び又は酸化剤の移動の制御と電解質内部でのラジカルの生成が抑制される。つまり、電解質の内部に一つ以上の内部電極を設け、その内部電極の電極電位を燃料を酸化あるいは酸化剤を還元できる電位とすることで、内部電極に酸化電流あるいは還元電流を流すことができ、電解質を透過する燃料等を酸化等により分解する。その結果、燃料等の対極側への移動を制御して燃料と酸化剤の混合反応を抑制できる。

#### 【0 0 1 6】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下の説明に用いる図は対応する構成要素について同じ符号を付けている。

#### 【0 0 1 7】

本発明における動作原理を説明するため、図 1 に示すような構造の燃料電池 7 を考える。本燃料電池 7 では内部電極 2 と燃料電極 3 との間に電圧印加手段 5 を介在させた回路を形成し、内部電極 2 の電極電位を制御することにより、燃料および酸化剤の対極への透過の抑制とラジカル生成反応の抑制が実現されている。内部電極 2 は、任意の触媒粒子単独あるいは適宜の担体上に担持させた触媒粒子等により構成され、その両側に配置されるプロトン伝導体 4 により挟み込まれた配置をとるが、内部電極 2 は、その両側のプロトン伝導体のイオン伝導を絶縁しないように、それ自体がプロトン伝導性を有しなければならない。そのための手段としては、内部電極は前記触媒粒子にプロトン伝導体を混合するなどして構成する必要がある。電圧印加手段 5 は電源の接続のような手段や負荷の接続あるいは短絡のような手段を用いることができる。なお、以下の説明は、燃料電池 7 に外部負荷 6 を接続しない開回路状態を仮定しているが、外部負荷 6 を接続した閉回路状態にも、燃料電極 3 と酸化剤電極 1 の分極を考慮することにより適用することができる。

#### 【0 0 1 8】

まず、電圧印加手段 5 を接続しないで内部電極 2 と酸化剤電極 3 との間を開回路状態として、内部電極 2 に電流が流れない場合について考える。この場合、内

部電極 2 の電極電位（静止電位）は、プロトン伝導体 4 を透過して内部電極 2 に到達する燃料および酸化剤の濃度に依存する。水素、酸素をそれぞれ燃料、酸化剤とする燃料電池においては、水素の透過が酸素の透過よりも大きい場合、内部電極 2 の静止電位は燃料電極の電極電位に近づくが、燃料電極 3 の電極電位より正の値である。逆に酸素の透過が水素の透過よりも大きい場合、静止電位は酸化剤電極電位に近づくが、酸化剤電極 1 の電極電位より負の値である。どちらの場合になるかは、水素、酸素に対するプロトン伝導体の透過係数およびガス圧力により決定される。

#### 【0019】

水素の透過が酸素の透過より大きいため、内部電極 2 の静止電位が燃料電極電位に近い場合、透過した酸素は過剰に存在する水素と内部電極 2 で反応して消費されるが、この際、内部電極 2 の電極電位が低いため内部電極 2 の表面でラジカルが生成する。そして、内部電極 2 で過剰に存在する水素は酸化剤電極 1 側に透過する。

#### 【0020】

酸素の透過が水素の透過より大きいため、内部電極 2 の静止電位が酸化剤電極 1 の電極電位に近い場合は、内部電極 2 を透過した水素は過剰に存在する酸素と反応して消費され、この電位ではラジカルの生成は抑制されている。しかしながら、過剰に存在する酸素は燃料電極 3 側へ透過して水素と反応する。この際、燃料電極 3 の電極電位が低いため、ラジカルが生成する。

#### 【0021】

図 1 に示す回路において、電圧印加手段 5 を接続する場合を説明する。水素の透過が酸素の透過より大きいため、内部電極 2 の静止電位が燃料電極 3 の電極電位に近い場合、電圧印加手段 5 として電源を用いて、燃料電極 3 に対する内部電極 2 の電圧（静止電圧）より高い電圧を燃料電極 3 を基準として内部電極 2 へ印加する。これにより、内部電極 2 は分極して酸化電流が流れ、内部電極 2 の電極電位は正の方向に移動して高くなる。この結果、内部電極 2 で水素と酸素が反応する際のラジカルの生成が抑制される。そして、内部電極 2 で過剰に存在する水素は、内部電極 2 で酸化されることにより、酸化剤電極 1 への水素の移動は抑制

される。内部電極 2 へ印加される電圧は、内部電極で水の酸化が起こらない電圧まで高くすることができる。

#### 【0022】

酸素の透過が水素の透過より大きいため、内部電極 2 の静止電位が酸化剤電極 2 の電極電位に近い場合は、電圧印加手段 5 として負荷を接続すると内部電極 2 には還元電流が流れ、過剰に存在する酸素は還元される。従って、過剰の酸素が燃料電極 3 側に透過して水素と反応してラジカル生成反応を起こすことを抑制できる。この際、内部電極 2 の電極電位は負の方向に移動して低くなり、燃料電極 3 に対する内部電極 2 の電圧は小さくなる。内部電極 2 の電極電位を下げすぎると内部電極 2 でラジカルの生成が促進されるので、ラジカルが発生しない程度に負荷を調整する必要がある。また、電圧印加手段 5 として、定電圧装置（ポテンシostat）を用いて、静止電圧より低い電圧を燃料電極 3 を基準として内部電極に印加することもできる。さらに、電圧印加手段 5 として短絡する手段を用いて内部電極 2 と燃料電極 3 との間を導電手段で接続することも考えられる。これは、内部電極 2 と燃料電極 3 との間にほぼ 0 ボルトの電圧を印加することと等価であるから、内部電極 2 の電極電位が燃料電極 3 の電極電位とほぼ同じになり、内部電極 2 に還元電流が流れ、過剰に存在する酸素は還元される。しかし、内部電極 2 の電極電位が燃料電極 3 とほぼ同じ電極電位になるとラジカルが発生する恐れがあるので好ましくはない。

#### 【0023】

次に図 2 に示すように、内部電極 2 と酸化剤電極 1 の間に電圧印加手段 5 を介在させた回路を構成し、内部電極 2 の電極電位を制御することにより、図 1 の場合と同様の制御が可能なることを説明する。

#### 【0024】

水素の透過が酸素の透過より大きいため、内部電極 2 の静止電位が燃料電極 3 の電極電位に近い場合、電圧印加手段 5 として、負荷を接続すると内部電極 2 には酸化電流が流れ、過剰の水素は酸化されるとともに、内部電極 2 の電極電位が高くなり、ラジカルの生成は抑制される。そして、内部電極 2 で過剰に存在する水素は、内部電極 2 で酸化されることにより、酸化剤電極 1 への水素の移動は抑

制される。この場合、電圧印加手段 5 として導電手段で接続すること（短絡）も用いることができる。導電手段で接続することにより、内部電極 2 の電極電位は高くなるのでラジカルの生成は抑制される。電圧印加手段 5 として電源を用いて、酸化剤電極 1 に対する内部電極 2 の電圧（静止電圧）より高い電圧を酸化剤電極 1 を基準として内部電極 2 に印加しても同様な効果が得られる。

#### 【0025】

酸素の透過が水素の透過より大きい場合、内部電極 2 の静止電位が酸化剤電極 1 の電極電位に近い場合、電圧印加手段 5 として電源を用いて、静止電圧より低い電圧を酸化剤電極 1 を基準として内部電極 2 に印加すると内部電極 2 には還元電流が流れ、過剰の酸素は還元される。従って、酸素の燃料電極 3 への透過は抑制される。この際、内部電極 2 の電極電位が下がりすぎてラジカルが発生することがないように電圧を設定する。

#### 【0026】

さらに、プロトン伝導体内部に複数の内部電極を配置することができる。例えば図 3 に示すように、プロトン伝導体 4 内部に配置された複数の内部電極 2 と、その内部電極 2 の電極電位を制御する電圧印加手段 5 をもつ燃料電池である。内部電極 2 の電極電位の制御を行うことで酸化電流あるいは還元電流を流すことができる。図 3 に示す燃料電池はプロトン伝導体 4 の内部に厚み方向の所定間隔で 2 層の内部電極 2 が配置されている。図 3 の燃料電池 7 では一方の内部電極 2 と燃料電極 3 との間と、他方の内部電極 2 と酸化剤電極 1 との間とにそれぞれ電圧印加手段 5 を介在させ、それぞれの内部電極 2 の電極電位を制御している。

#### 【0027】

つまり、燃料電極 3 に近い内部電極 2 は水素等の燃料を酸化できる電極電位に制御し、酸化剤電極 1 に近い内部電極 2 は酸素等の酸化剤を還元できる電極電位に制御する。すなわち、図 3 の燃料電池のように、プロトン伝導体 4 の内部を透過する燃料及び酸化剤の量および比に関わらず簡単な電極電位の制御により燃料及び酸化剤のプロトン伝導体の透過が制御できる。

#### 【0028】

プロトン伝導体を透過する燃料および酸化剤の量及び比は、燃料電池内の位置

によって変動している。つまり、内部電極の適正な電極電位もプロトン伝導体の拡がり方向の位置によって変動する場合がある。従って、図3の燃料電池のように、プロトン伝導体の厚み方向に内部電極を並べて配置するほか、プロトン伝導体の拡がり方向に内部電極をならべることもできる。

#### 【0029】

ここで本発明は図1～3の構成に限定されるものではなく、電解質内に内部電極を有するこれら以外の多様な構成を含むことは上記から明らかである。

#### 【0030】

##### 【実施例1】

厚さ180  $\mu\text{m}$  (直径36.5 mm) のカーボンペーパーを20% PTFE デイスポージョン溶液に浸漬、溶液を含浸させ乾燥した後、約400℃で焼成して撥水化した。この片面にエチレングリコールでペースト化したカーボンブラックをスクリーン印刷成形し、風乾の後、約140℃で5時間真空乾燥した。その後、カーボンペーパー撥水化の場合と同手法でこのカーボンブラック層を撥水化処理した。

#### 【0031】

この上に白金担持カーボン触媒（白金担持量40質量%）と高分子固体電解質膜溶液（ナフィオン溶液）、および分散溶媒として少量のイソプロピルアルコールを加え、混練して作製した白金触媒ペーストをアプリケーションタを用いて厚さ300  $\mu\text{m}$  に塗布し、80℃で2時間真空乾燥して触媒層付電極を作製した。

#### 【0032】

厚さ25  $\mu\text{m}$  のETFEベースフィルム中にスチレンを放射線グラフト重合し、クロル硫酸によりスルホン化して作製した厚さ約35  $\mu\text{m}$  の高分子固体電解質膜を2枚同じサイズ（約 $\phi$ 60 mm）に切り出して風乾する。その一方の膜の片面に、先に調製した白金触媒ペーストを所定の白金触媒塗布量となる必要量を分取し、スプレー塗布、風乾の後、80℃で2時間真空乾燥した。

#### 【0033】

この膜、およびもう一方の同サイズに切り出しておいた膜を水に浸漬して含水状態とし、前述の白金触媒ペースト塗布面を内側にして2枚の高分子電解質膜の

間に白金極細線（線径  $20\ \mu\text{m}$ ）を約  $6\ \text{mm}$  間隔の格子状に配置して挟み込み、その外側（両側に）に触媒層付電極を配置してホットプレス（ $160^\circ\text{C}$ 、 $7.845\ \text{MPa}$ （ $80\ \text{kg}/\text{cm}^2$ ））にて一体化接合し、膜（内部白金触媒層付）／電極接合体（以下「内部電極入りMEA」と称す）を作製した。この内部電極入りMEA中の膜において白金触媒層および格子状に配置した白金極細線が本発明の内部電極に相当する。白金極細線は内部電極に電圧を印加するための電氣的接続をする集電体である。

#### 【0034】

この内部電極入りMEAを用いてその両側をガス流路を有する評価用小型集電体で挟んで固定し、アノード（燃料電極）3－内部電極2間に電圧印加手段としてポテンショスタット5を接続した図1に示すような実験回路を構成した。但し、本実験では外部負荷6を接続せずに燃料電池を開回路状態として実験を行った。

#### 【0035】

アノード3側に水素、カソード（酸化剤電極）1側に酸素を純水が入った各ガス専用のガスバブラー（約  $30^\circ\text{C}$  に保温）に通して加湿し、毎分  $100\ \text{mL}$  の流量で20分間以上流し、ガス配管内および燃料電池セル本体内のガス置換を行った。その後、燃料電池セルの各ガスの入口、および出口のガスバルブを閉じ、各ガス約1リットル（燃料電池セル内容積および付随するガス配管部等を含めた容積）を2気圧で封入した状態とし、セル温度を  $80^\circ\text{C}$  に保温した。さらにアノード（燃料電極）3を基準に内部電極2の電極電位をポテンショスタット5により  $+0.8\ \text{V}$  に制御し、ガス封入（無負荷）状態を15時間維持した。また別途、同仕様の内部電極入りMEAを用いて、内部電極2の電極電位の制御を行わないこと以外は全く同条件でガスを封入した実験を行い、電位制御した場合と比較した。

#### 【0036】

ガスを封入した実験中のセル電圧の変化を比較すると内部電極2の電位制御を行わなかった場合ではセル電圧が時間と共に低下しているのに対し、電位制御を行った場合ではほぼ初期電圧に近い一定の電圧を実験終了まで維持し続けた。

## 【0037】

実験後、ガスをリークして各実験セルよりMEAを取り出し、電極、および高分子電解質膜に付着した触媒層を除去して膜単体とし、膜に含まれる水の影響をなくするために1N濃度のKOHに浸漬、乾燥して赤外分光分析を行った。

その結果、電位制御を行わなかった実験では、膜のベースフィルムであるETFEのC-H伸縮振動に関する赤外吸収ピーク（波数 $2980\text{ cm}^{-1}$ ）の高さには変化がなく、このことよりベースフィルムには劣化がないと判断されたが、スチレン（グラフト鎖）のベンゼン環のC-H伸縮振動に関するピーク（波数 $2930\text{ cm}^{-1}$ ）、及びベンゼン環のC-C伸縮振動に関するピーク（波数 $1410\text{ cm}^{-1}$ ）の高さが明らかに低下しており、膜が酸化分解してグラフトしたスチレンが脱落していることがわかった。これに対し、電位制御を行った実験の場合では実験前とこれらのピークの高さは変わらず、膜劣化は認められなかった。

## 【0038】

この結果は以下のように説明される。燃料電極側へ移動しようとする酸素ガスは内部電極で過剰な水素ガスと反応消費され、酸素ガスの燃料電極側への到達は抑制される。一方、酸素と反応されなかった余剰の水素ガスは内部電極で酸化され、酸化剤電極側への到達は抑制される。この結果、水素ガスと酸素ガスの混合による膜劣化とセル電圧（開回路電圧）の低下が抑制される。また、内部電極の電位をより正に制御することにより内部電極でのラジカルの発生が抑制され、膜劣化が防止される。

## 【0039】

## 【実施例2】

ゴアセレクト膜（ジャパン・ゴアテックス社製、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ）を同サイズ（直径約 $60\text{ mm}$ ）に切り出して風乾する。その一方の膜の片面に実施例1と同様の方法で調製した白金触媒ペーストを所定触媒塗布量となるよう分取し、スプレー塗布した。以下、このスプレー塗布層を「内部電極」と称す。この膜を風乾した後、 $80^{\circ}\text{C}$ で2時間以上真空乾燥した。比較のために同仕様のゴアセレクト膜（厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ）を2枚用意し、白金触媒ペーストを塗布した場合と同じ量の高分子固体電解質膜溶液（ナフィオン溶液）を一方の膜の片面にスプレー塗布した

後、風乾した。これをさらに 80℃で 2 時間真空乾燥した。

#### 【0040】

この白金触媒ペースト塗布膜、および何も塗布しないもう一方の膜を水に浸漬させて含水状態とし、前述の白金触媒ペースト塗布面を内側にして 2 枚の高分子電解質膜の間に集電体として白金メッシュ（厚み 20  $\mu\text{m}$ ）を挟み込み、さらにその外側（両側）に実施例 1 の場合と同じ方法で作製した電極を配置し、ホットプレス（160℃、7.845 MPa（80 kg/cm<sup>2</sup>）によって一体化接合し、膜（内部電極入り）／電極接合体（以下「内部電極入りMEA」と称す）を作製した。

#### 【0041】

比較のため高分子電解質膜溶液のみを塗布した膜、および何も塗布しないもう一方の膜を同様にホットプレスして内部電極を設けずに 2 枚の膜を接合したMEAを作製した。以下、これを「比較用MEA」と称す。

#### 【0042】

これらを実施例 1 と同様に評価用小型燃料電池セルに組み込み、図 1 のように燃料電極 3 と内部電極 2 間にポテンショスタット 5 を接続した実験回路を構成した。内部電極入りMEAを用いた燃料電池の燃料電極 3 側に純水を入れたガスバブラー（80℃保温）を通じた窒素ガスを毎分 200 mL の流量で 20 分間以上流して、燃料電池の燃料電極 3 側、およびガス配管部分のガス置換を行った。水電解セルに電解電流 3 A を通電して水素ガス、および酸素ガスを発生させ、各ガス共に純水の入ったガスバブラー（水素側、酸素側共 80℃に保温）に通して加湿したガスを 80℃に保温した燃料電池セルに導入した。ポテンショスタット 5 によって内部電極 2 の電極電位を燃料電極 3 の電極電位に対して +0.8 V にセットし、1 分間の負荷運転（負荷電流密度 0.1 A/cm<sup>2</sup>）と 3 分間の無負荷運転（開回路電圧運転）の繰り返しによるサイクル運転試験を行った。この際、内部電極 2 には定常的に約 2 mA の酸化電流が観測された。別途、比較用MEAについて電極電位を操作しない以外は全く同条件でサイクル運転試験を行い電池挙動その他を比較した。

#### 【0043】



図4にサイクル運転試験を行った結果を示す。プロット10で示したものが内部電極入りMEAの場合、プロット20で示したものが比較用MEAの各サイクルのセル電圧（開回路電圧）を示す。内部電極入りMEAを用いた場合はサイクル運転開始後、250時間経過時も約1Vのセル電圧（開回路電圧）を維持した。

#### 【0044】

これに対して比較用MEAを用いた場合は運転開始後約100時間経過付近からセル電圧（開回路電圧）低下傾向が顕著となり、230時間経過時点でセル電圧（開回路電圧）低下、変動共に大きくなり、運転継続不可能な状態になったため運転を停止した。燃料電池より比較用MEAを取り出したところ、膜が部分的に白く変色し、その部位に穴があいていることが確認された。これに対して内部電極入りMEAには膜変色、穴あき共に認められなかった。

#### 【0045】

以上の結果は内部電極入りMEAの内部電極（白金触媒層電極）の電位制御を行ったことにより、負荷運転モード、開回路電圧モードの双方の場合において酸化剤電極（酸素極側）への水素透過が抑制され、セル電圧（開回路電圧）の安定化、および膜劣化が抑制された効果が両者のMEA耐久性の差異となって現れたものである。

#### 【0046】

##### 【実施例3】

実施例1と同じ方法、材料を用いて内部電極入りMEAを作製し燃料電池を構成した。但し本実験の場合、外部負荷6は接続しない開回路状態として実験を行った。燃料電池の燃料電極3側に純水を入れたガスバブラー（80℃保温）を通じた窒素ガスを毎分200mLの流量で20分間以上流して燃料電池の燃料電極3側およびガス配管部分のガス置換を行った。その後、純水を入れた各ガス専用のガスバブラー（約30℃保温）に通じて加湿した水素を燃料電極3側に、酸素を酸化剤電極1側に毎分100mLの流量で20分間以上流してガス配管内、および燃料電池セル本体内のガス置換を行った。その後、燃料電池の各ガスの入口、および出口のガスバルブを閉じ、2気圧の各ガス約1L（燃料電池内容積、お

よび付随するガス配管部等を含めた容積)を封入した状態とし、燃料電池の温度を80℃に保温した。このとき燃料電極3の電極電位に対する内部電極の電極電位は約0.1Vを示した。

#### 【0047】

次に酸化剤電極1と内部電極2とを図5のように導電手段である導線(電圧印加手段5)を介して接続し、内部電極2に酸化電流を流した。このときの内部電極2の電極電位は酸化剤電極1の電極電位にほぼ近い電位になっているものと考えられる。この状態で約16時間放置した。

#### 【0048】

図6にその結果を示す。プロット30に燃料電池のセル電圧、プロット40に内部電極の酸化電流、プロット50に燃料電池のセル抵抗を示す。実験開始直後のセル抵抗の低下、および内部電極2の酸化電流の増加は内部電極2および酸化剤電極1上でプロトンと酸素が反応することによって生成した水によって膜が加湿され、抵抗が下がると共に膜を透過するガス量が増加したためであると考えられる。その後、燃料電池のセル電圧は約0.9V、内部電極2の酸化電流は約9mAの一定値を示した。

#### 【0049】

実験後、燃料電池より内部電極入りMEAを取り出し、電極、および高分子電解質膜に付着した触媒層を除去して膜単体とし、赤外分光分析を行った。その結果、膜の劣化は認められなかった。

#### 【0050】

この結果は内部電極2と酸化剤電極1とを導電手段を介して接続し、内部電極2に酸化電流を流すことによって実施例1の場合と同様の効果が得られることを示している。つまり、内部電極2を酸化剤電極1または燃料電極3と導線手段を介して接続したショート回路のような受動的な手段でもポテンショスタット等の電圧印加手段と同等の効果が得られることがわかった。

#### 【0051】

#### 【実施例4】

実施例2と同様にして作製した内部電極入りMEAを用い図1に示すような燃

料電池を構成した。但し、本実験の場合、外部負荷 6 は接続しない開回路状態として実験を行った。

#### 【0052】

燃料電池の燃料電極 3 側に純水を入れたガスバブラー（80℃保温）を通じた窒素ガスを毎分 200 mL の流量で 20 分間以上流して燃料電池の燃料電極 3 側およびガス配管部分のガス置換を行った。その後、純水を入れた各ガス専用のガスバブラー（約 30℃保温）に通じて加湿した水素を燃料電極 3 側に、酸素を酸化剤電極 1 側に毎分 100 mL の流量で 20 分間以上流してガス配管内、および燃料電池セル本体内のガス置換を行った。

#### 【0053】

電圧印加手段としてポテンショスタット 5 を用いて燃料電極 3 に対する内部電極 2 の電極電位を制御した。内部電極の電極電位を変化させて酸化剤電極 1 側に透過する水素の量をガスクロマトグラフィーにより測定した。また内部電極 2 に流れる電流を測定した。さらに酸化剤電極 1 に流すガスを純酸素から空気とした場合についても同様にして透過する水素量と内部電極に流れる電流を測定した。

#### 【0054】

結果を図 7（燃料電極に対する内部電極の電極電位とプロトン伝導体を透過する水素量相関）および図 8（燃料電極に対する内部電極の電極電位と内部電極に流れる電流の相関）に示す。それぞれプロット 60、80 が純酸素、プロット 70、90 が空気を用いた場合である。図 7 より内部電極 2 の電極電位を同じにすると空気を用いた場合より純酸素を用いた場合の方が酸化剤電極 1 側に透過する水素量が少ないことが明らかとなった。これは空気の場合と比較して純酸素は酸素分圧が高く、より多くの酸素がプロトン伝導体 4 を透過してくる水素を反応消費するため、酸化剤電極 1 側へ透過する水素量が減少するためであると考えられる。そして図 8 より酸化剤電極 1 側に空気を用いた場合の方がより多くの電流が内部電極に流れることが明らかになった。これは透過する酸素により反応消費されずに残存する水素量に応じて水素酸化電流が流れるためであると考えられる。すなわち空気を用いた場合、純酸素の場合と同等の透過水素量の抑制を達成するためには内部電極 2 の電極電位をより高くする必要がある。

## 【0055】

つまり、内部電極に印加する電圧の適正值は燃料電池の使用条件（燃料・酸化剤の種類、供給圧力、内部電極入りMEAの構成）や目的とする透過水素量によっても異なる。本実施例では酸化剤として純酸素を用いた場合に内部電極2の電極電位を燃料電極3に対して+0.6Vとすることでほぼ透過する水素の量をなくすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池の要部断面とその使用状態を示す模式図である。

【図2】本発明の燃料電池の要部断面とその使用状態を示す模式図である。

【図3】本発明の燃料電池の要部断面とその使用状態を示す模式図である。

【図4】本発明の実施例2における実験結果を示す図である。

【図5】本発明の燃料電池の要部断面とその使用状態を示す模式図である。

【図6】本発明の実施例3における実験結果を示す図である。

【図7】本発明の実施例4における実験結果を示す図である。

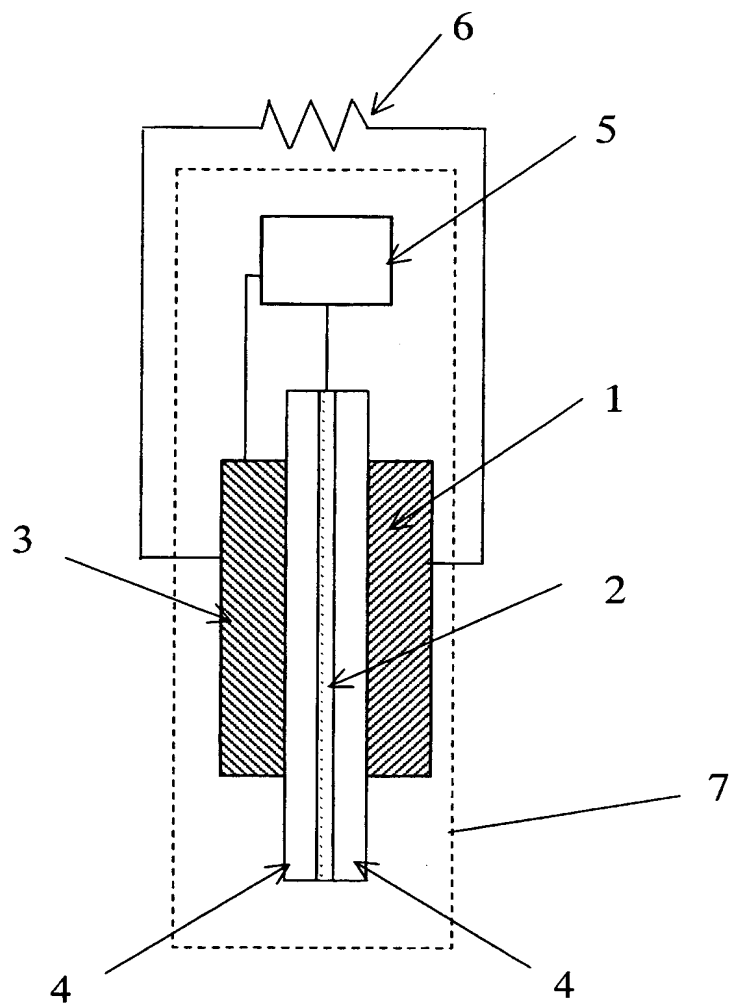
【図8】本発明の実施例4における実験結果を示す図である。

## 【符号の説明】

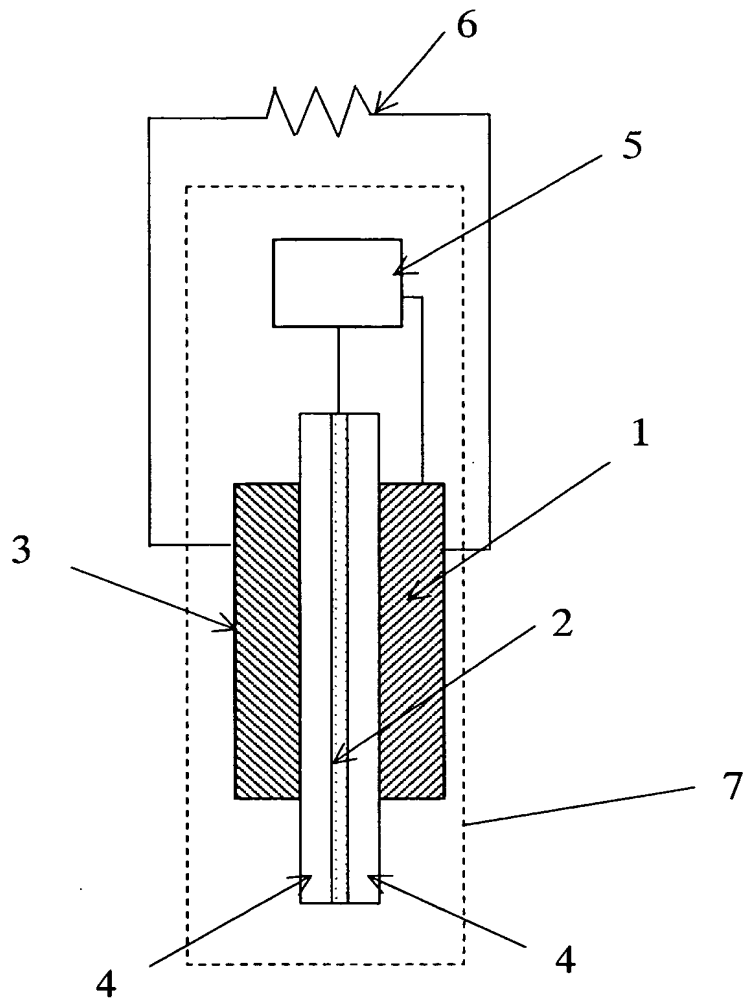
- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| 1：酸化剤電極（カソード）        | 2：内部電極               |
| 3：燃料電極（アノード）         | 4：プロトン伝導体（高分子固体電解質膜） |
| 5：電圧印加手段（電源、負荷、導電手段） | 6：外部負荷               |
| 7：燃料電池               |                      |

【書類名】 図面

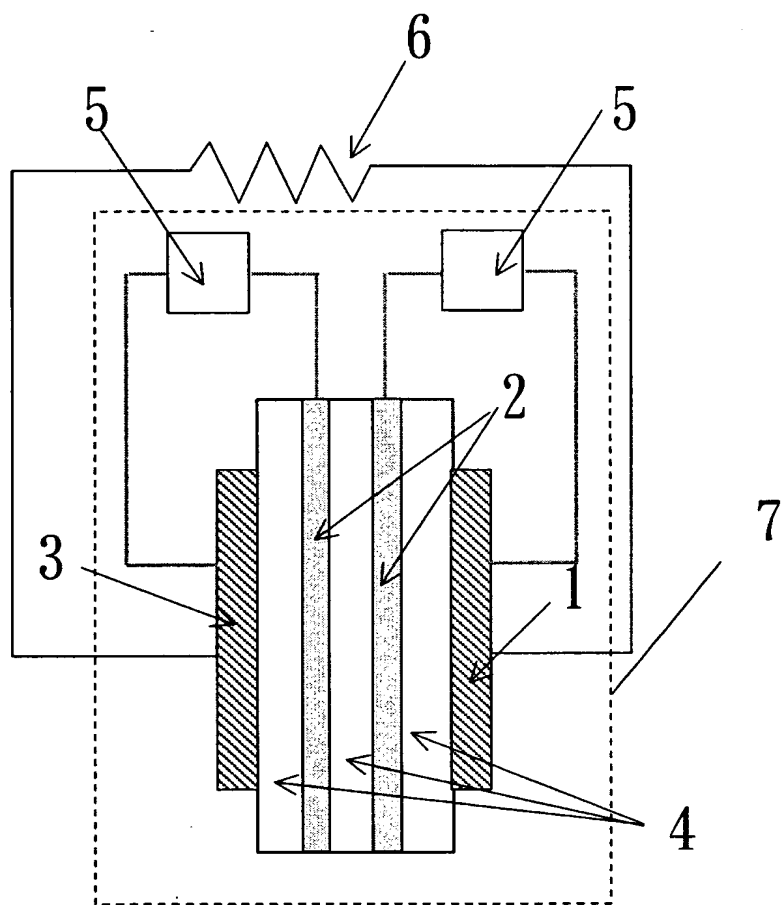
【図 1】



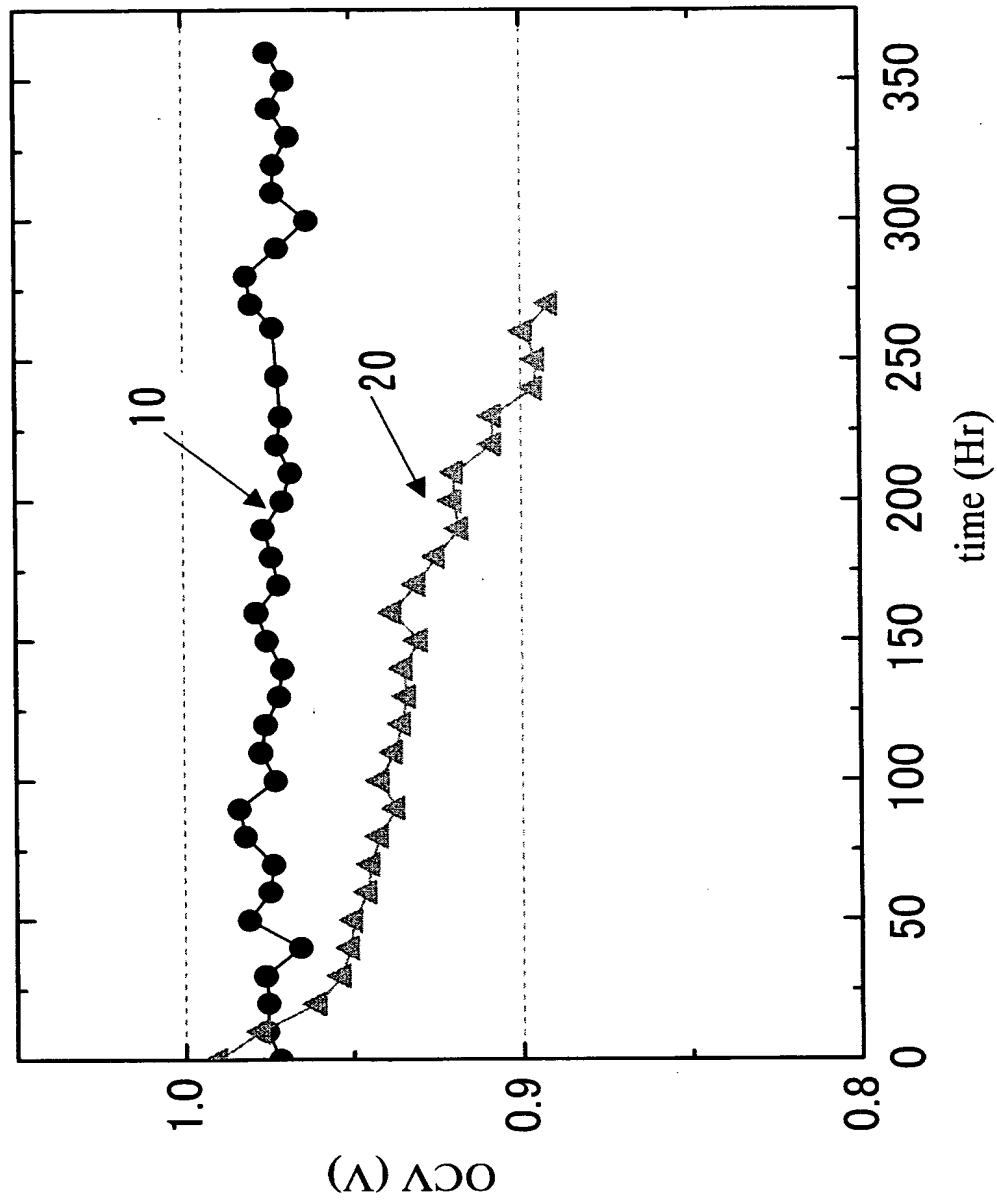
【図 2】



【図 3】

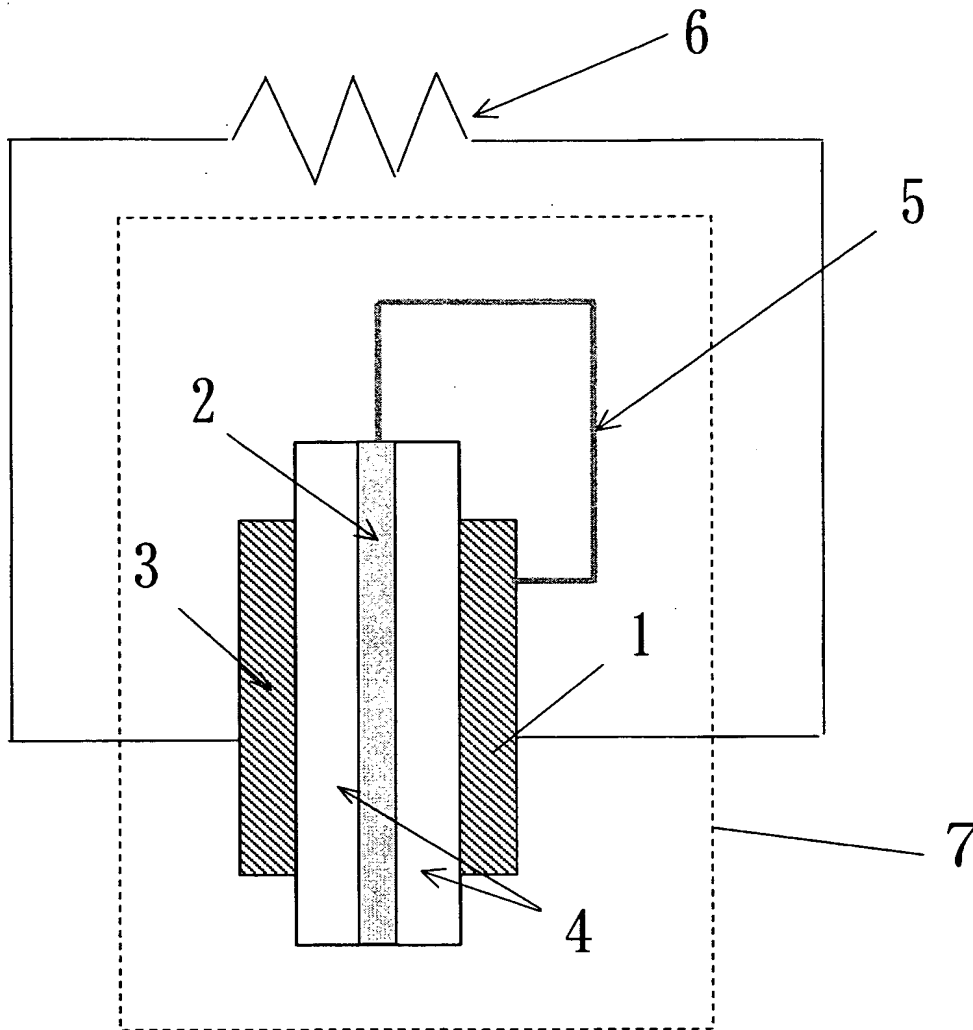


【図 4】

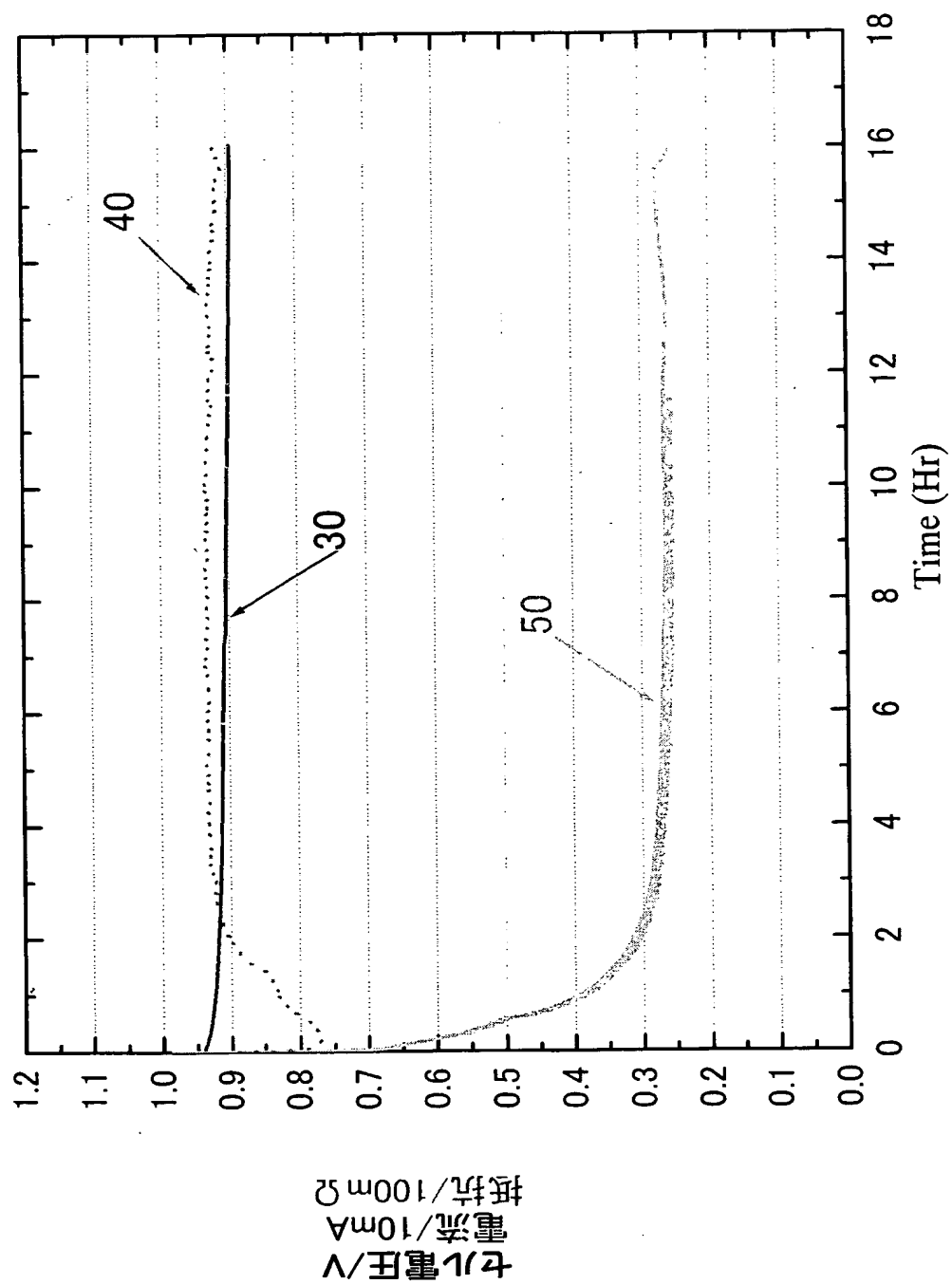




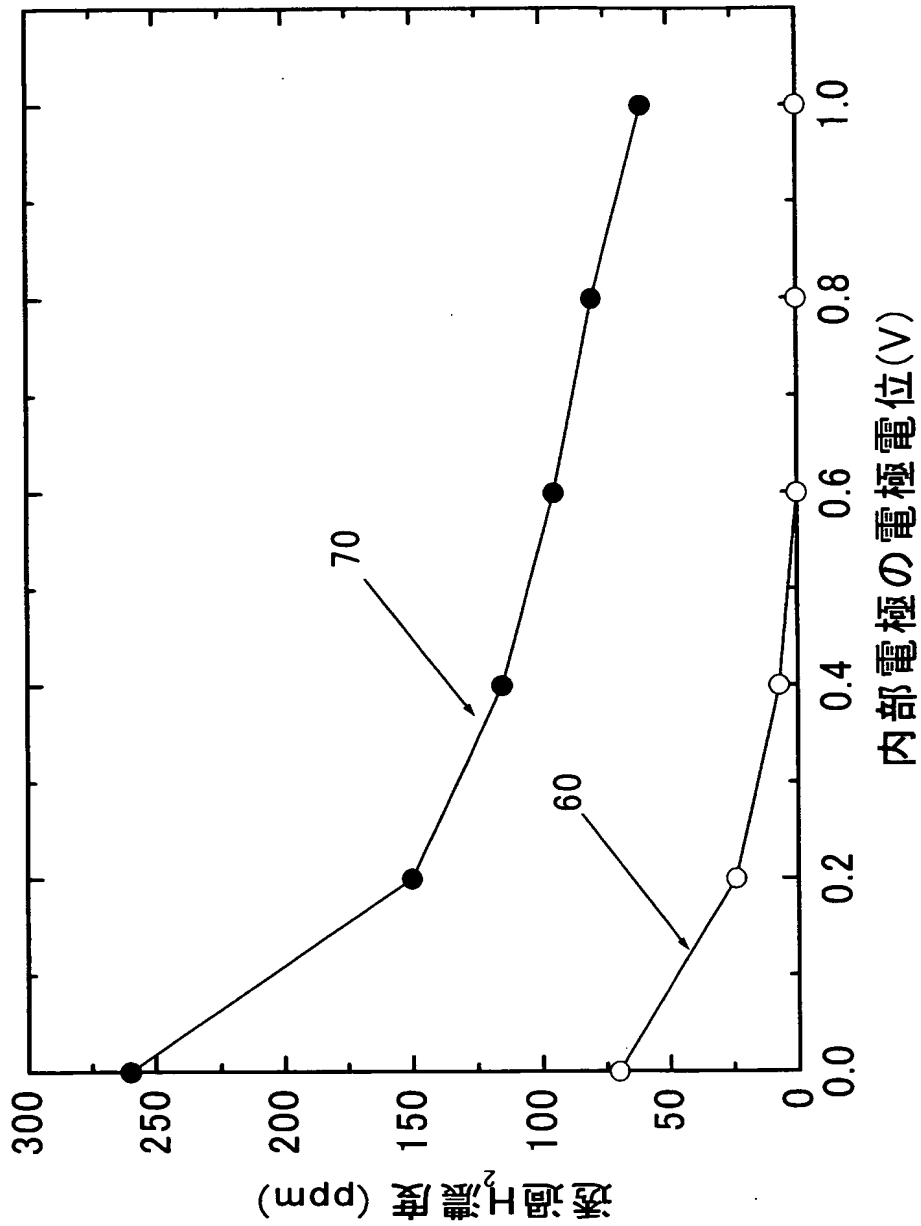
【図 5】



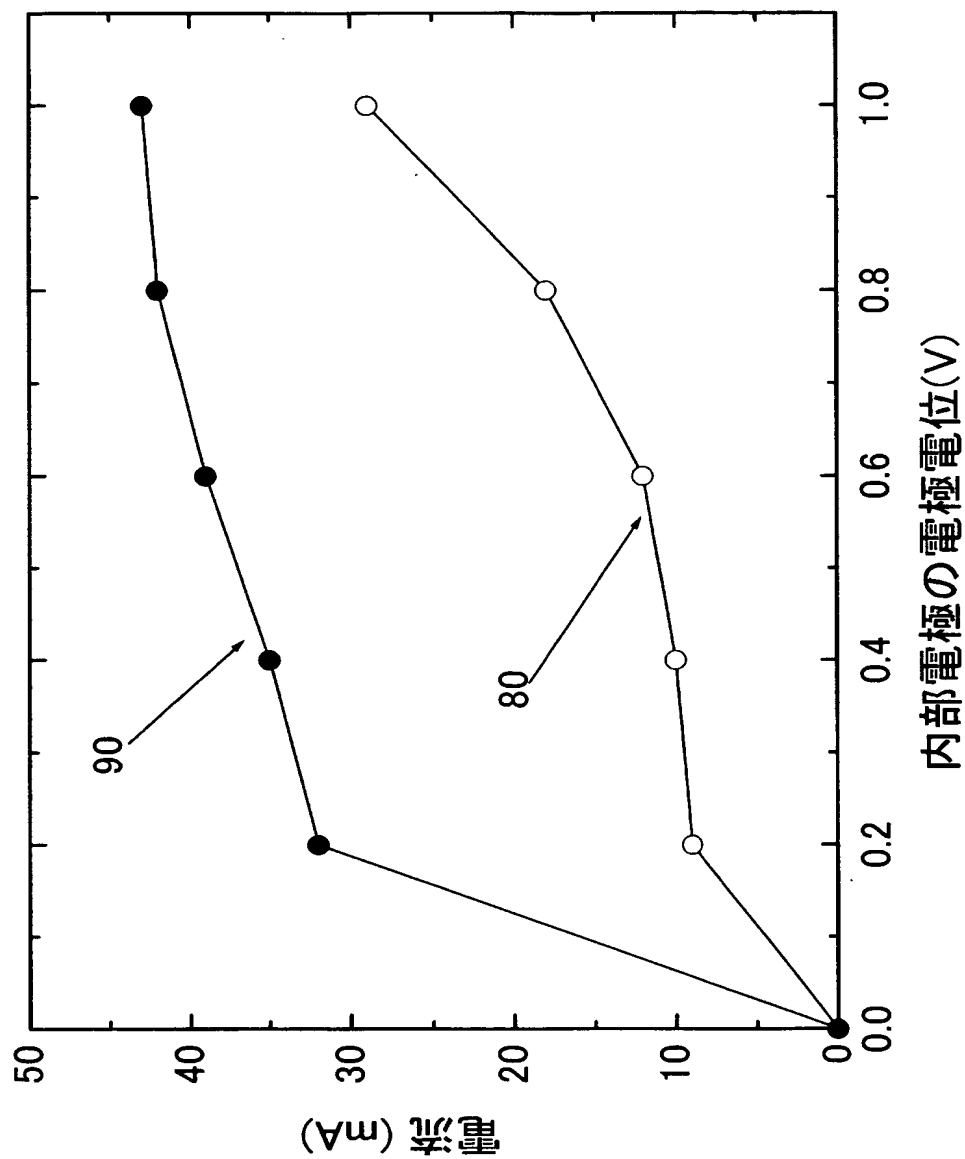
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン交換膜等の燃料電池構成材料の化学劣化を防止することを可能にした高分子固体電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 プロトン伝導体からなる電解質 4 の内部に内部電極 2、およびその内部電極 2 と燃料電極 3 あるいは酸化剤電極 1 との間に電圧印加手段 5 を設ける。内部電極 2 に電圧印加することにより電解質 4 内を移動する燃料及び又は酸化剤を制御し、電解質 4 の劣化を抑える。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 4 7 3 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 0 1 1 ]

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 8 日   |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 |
| 氏 名      | アイシン精機株式会社          |